

Recycling von Li-Ionen-Traktionsbatterien – Das Projekt LiBRI –

Tobias Elwert, Daniel Goldmann, Thomas Schirmer und Karl Strauß

1.	Projektziele des Projektes LiBRI.....	680
2.	Stand der Technik bei der Entwicklung der Prozesskette zu Projektbeginn	681
3.	Untersuchungen zur Rückgewinnung von Lithium aus den Schlacken	682
3.1.	Übersicht und Herkunft der untersuchten Schlacken	682
3.2.	Mineralogische Untersuchungen und mechanische Aufbereitung	684
3.3.	Hydrometallurgische Gewinnung des Lithiums ohne vorgesaltete Aufkonzentration mittels mechanischer Aufbereitung	684
4.	Ausblick.....	689
5.	Quellen	689

Aufgrund des Klimawandels, der Endlichkeit fossiler Energieträger sowie Smog und Lärm in den Megastädten auf der einen Seite und verbesserter Batterietechnologie auf der anderen Seite wird die Entwicklung von Hybrid- und Elektrofahrzeugen, insbesondere für Kurz- und Mittelstrecken, derzeit sowohl von der Politik als auch von der Automobilindustrie weltweit stark forciert.

Auf kurze und mittlere Sicht werden Lithium-Ionen-Batterien aufgrund ihrer im Vergleich zu anderen Sekundärbatterien hohen Energiespeicherdichte eine Schlüsseltechnologie für die Realisierung dieser Form der Elektromobilität darstellen, auch wenn NiMH-Batterien voraussichtlich noch einige Zeit in Hybridfahrzeugen eingesetzt werden. Betrachtet man die hohen prognostizierten Wachstumsraten für Hybrid- und Elektrofahrzeuge, so wird deutlich, dass die Verbreitung der Elektromobilität einen starken Anstieg der Nachfrage an Sondermetallen für Batterien, z.B. an Lithium und Cobalt, aber auch für weitere Komponenten wie Elektromotoren und Leistungselektronik mit sich bringen wird. Um langfristig eine ökonomisch und ökologisch nachhaltige Versorgung mit diesen Metallen sicher zu stellen, ist der Aufbau einer effektiven Recyclingkette für Traktionsbatterien, aber auch für andere Komponenten von Hybrid- und Elektrofahrzeugen, zwingend erforderlich. [1]

Derzeit stellt das Recycling von Traktionsbatterien allerdings noch eine große Herausforderung dar, da bisher noch keine Recyclingverfahren im industriellen Maßstab existieren, die eine wirtschaftlich und ökologisch effiziente Rückgewinnung der Batteriemetalle und ihre Wiederverwendung in der Produktion neuer Batterien ermöglichen. Momentan existieren nur wenige Prozesse, z.B. der Umicore Battery Recycling Process, für das Recycling von Li-Ionen-Batterien aus tragbaren Anwendungen wie Handys oder Laptops. Fast alle diese Prozesse konzentrieren sich auf die Rückgewinnung von Cobalt, Nickel und Kupfer, Lithium wird entweder nicht zurückgewonnen oder eingebunden in Schlacke zur

Klinkerherstellung in der Zementindustrie verwendet, wo der Lithiumgehalt durchaus gewünscht sein kann, weil sich die Abbindegeschwindigkeit einiger Zementarten durch Zugabe von Lithiumsalzen gezielt erhöhen lässt. Die meisten Prozesse, die auch Lithium zurückgewinnen können, befinden sich momentan noch im Labormaßstab. [4]

Aufgrund ihres hohen Energiegehaltes und Gewichtes sowie ihres komplexen Aufbaus erfordert das Recycling von Traktionsbatterien eine deutlich umfangreichere Vorbehandlung als dies bei Gerätebatterien notwendig ist, um Unfälle zu vermeiden und sicherzustellen, dass alle Komponenten einer Traktionsbatterie wie Zellen, Elektronik, Kühlung, Gehäuse, etc. bestmöglich recycelt werden.

Um hierfür mögliche Lösungen zu erarbeiten, wurden im Jahr 2009 in Deutschland zwei Verbundforschungsprojekte, gefördert vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, ins Leben gerufen, die im August 2011 abgeschlossen wurden: Lithorec und LiBRi (Lithium Battery Recycling Initiative). Während der Ansatz des Projektes Lithorec auf der Kombination einer sehr tiefgehenden Demontage inklusive Öffnung der Batteriezellen mit Rückgewinnung der Batteriemetalle auf rein hydrometallurgischem Weg beruhte, basierte der Ansatz des Projektes LiBRi, an dem die Autoren mitgearbeitet haben, auf einer Verfahrenskombination von Demontage ohne Öffnung der Batteriezellen, Pyrometallurgie, mechanischer Aufbereitung und Hydrometallurgie.

1. Projektziele des Projektes LiBRi

LiBRi (Lithium Battery Recycling Initiative) war ein vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit gefördertes Verbundprojekt der Firmen Umicore und Daimler sowie des Institutes für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik (IFAD) der TU Clausthal und des Öko-Institutes. Die Partner haben gemeinsam daran gearbeitet, eine industrielle Lösung für das effiziente und umweltverträgliche Recycling von Batterien für die Hybrid- und Elektrofahrzeuge der Zukunft als Gesamtprozesskette zu entwickeln. Dabei wurde im Wesentlichen der schon zuvor von Umicore für Li-Ionen- und NiMH-Gerätebatterien entwickelte pyrometallurgische Battery Recycling Process zugrunde gelegt, der mit noch zu entwickelnden Verfahrensschritten kombiniert wurde. Die Teilziele des Vorhabens im Einzelnen waren:

1. Entwicklung einer Prozesskette für das Recycling von Batterien aus Hybrid- und Elektrofahrzeugen inklusive:
 - geeigneter Logistik (Sammlung, Transport und Lagerung), sicherheitstechnischer Vorbehandlung und Demontage (Dismantling) und weiterer Konditionierung für den nachfolgenden Aufarbeitungsprozess
 - eines Recyclingprozesses mit einer Mindestrecyclingeffizienz von deutlich mehr als 50 % des Batteriegewichts (vorgegeben durch die EU Batterie Richtlinie) und hohen Rückgewinnungsraten für Lithium, Cobalt, Nickel und Mangan
 - eines konzeptionellen Engineerings einer Recyclinganlage
2. Entwicklung eines demontagefreundlichen und recyclingfähigen Designs für Batterien aus Hybrid- und Elektrofahrzeugen inklusive:
 - zugehöriger Ökobilanzen (LCA) über den Recyclingprozess zur Belegung der Umweltvorteile gegenüber der Gewinnung aus Primärrohstoffen und anderen denkbaren alternativen Recyclingverfahren
3. Aufbau einer Versuchsanlage zur Batteriedemontage und sicherheitstechnischen Vorbehandlung inklusive Pilotbetrieb

4. Konzeptionelle Auslegung einer späteren großtechnischen Recyclinganlage für Batterien von Hybrid- und Elektrofahrzeugen

2. Stand der Technik bei der Entwicklung der Prozesskette zu Projektbeginn

Der Umicore Battery Recycling Process (Bild 1) ist ein speziell für das Recycling von NiMH- und Li-Ionen-Batterien entwickelter pyrometallurgischer Prozess und wurde zunächst im Rahmen einer Pilotanlage in Hofors (Schweden) mit einer Nominalkapazität von 4.000 t Batterien pro Jahr realisiert. Seit September 2011 betreibt Umicore aufbauend auf den bisherigen Erfahrungen eine verbesserte Pilotanlage mit einer Kapazität von 7.000 t/a in Hoboken (Belgien). Der Prozess ist primär zur Erzeugung einer Cobalt-Nickel-Kupfer-Legierung entwickelt worden mit der Option, Lithium und andere Wertmetalle aus den Schlacken und Flugstäuben zurückzugewinnen.

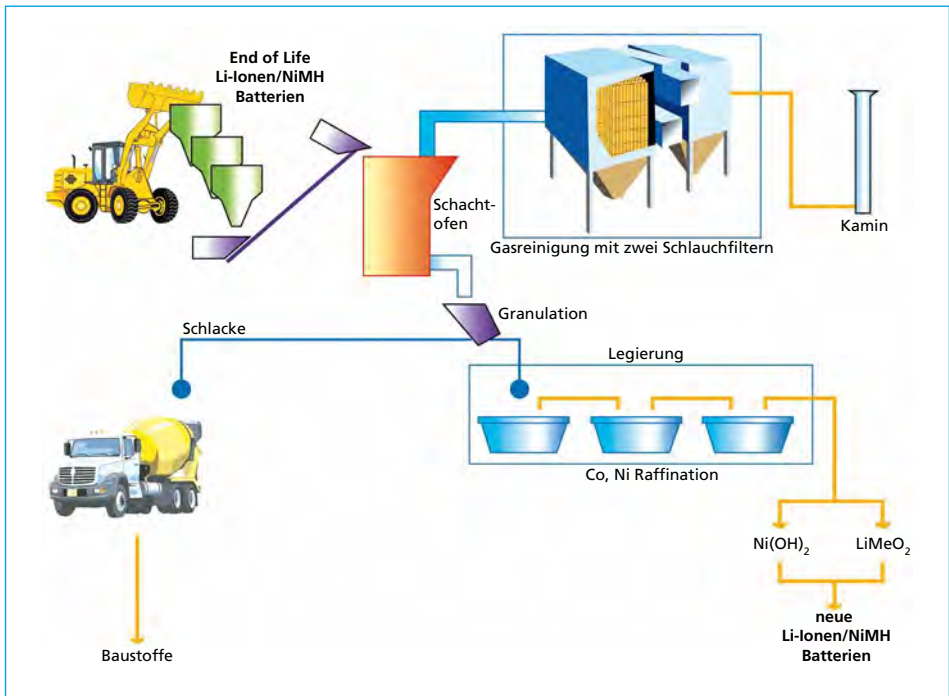


Bild 1: Fließbild des Umicore Battery Recycling Process für End of Life Batterien

Die Batteriezellen werden ohne weitere Vorbehandlung zusammen mit Schlackebildnern in einen Schachtofen gegeben und das Redoxpotential so eingestellt, dass Cobalt, Nickel und Kupfer vollständig in die Legierungsphase überführt werden, Lithium und ggf. Mangan werden in der Schlacke angereichert, weitere vor allem leichtflüchtige Metalle in den Flugstäuben. Die Legierungsphase wird anschließend hydrometallurgisch raffiniert und zu Metallen bzw. Verbindungen weiterverarbeitet, die zur Produktion neuer Batterieelektroden eingesetzt werden können. Die Schlacke wird derzeit in der Zementindustrie verwertet, die Flugstäube entsorgt.

Im Rahmen des LiBRI-Projektes wurden am Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik der TU Clausthal in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Mineralogie und Geochemie Untersuchungen an den Schlacken und Flugstäuben des Umicore Batterie Recycling Prozesses durchgeführt und Verfahren für deren Aufbereitung entwickelt.

Ziel war es, ohne negative Beeinflussung der Schwermetall-Legierungsgewinnung durch gezielte Beeinflussung der Schlacken- und Flugstaubsysteme die Basis für eine wirtschaftliche Aufbereitung dieser Stoffströme zu schaffen und so insbesondere das Lithium zurückzugewinnen.

Im Rahmen der vorliegenden Veröffentlichung sollen die Projektergebnisse zur Rückgewinnung von Lithium aus den Schlacken vorgestellt werden, insbesondere die hydrometallurgische Gewinnung von Lithiumcarbonat ohne vorgeschaltete mechanische Schlackenaufbereitung. Auf die Projektergebnisse zur Mineralogie der Schlacken sowie zur mechanischen Aufbereitung einschließlich Flotation wird hier nur sehr kurz eingegangen. Ausführliche Informationen hierzu wie auch zur Flugstaubaufbereitung und den anderen Arbeitspaketen des LiBRI Projektes finden sich in Elwert et al., 2011 [3] und Buchert et al., 2011 [2].

3. Untersuchungen zur Rückgewinnung von Lithium aus den Schlacken

Die grundlegende Idee der Schlackenaufbereitung im Projekt war es, die Schlacke als ein anthropogenes Erz anzusehen mit dem großen Vorteil gegenüber natürlichen Erzen, dass man in gewissen Grenzen in den Entstehungsprozess durch Veränderung der Schlackenzusammensetzung und der Abkühlbedingungen gezielt eingreifen kann. Die Veränderung der Schlackenzusammensetzung kann prinzipiell entweder durch direkte Adaption des pyrometallurgischen Prozesses erfolgen oder durch gezielte Dotierung der noch flüssigen Schlacke direkt nach dem Abstich.

Daher sollte in einem ersten Schritt die derzeit anfallende Schlacke unter den derzeitigen Abkühlbedingungen chemisch und mineralogisch untersucht werden, um zu sehen, ob die Schlacke unter den gegebenen Abkühlbedingungen kristallin vorliegt und ob sich Lithium in bestimmten mineralischen Phasen angereichert hat. Ausgehend von diesen Ergebnissen sollte weiterhin untersucht werden inwieweit sich der Kristallinitätsgrad und die Anreicherung des Lithiums für eine mechanische Aufbereitung optimieren lassen. Falls dies gelänge, sollten die Li-haltigen Phasen durch einen energieoptimierten Zerkleinerungsprozess aufgeschlossen und mittels Verfahren der mechanischen Aufbereitung (einschließlich Flotation) ein Lithiumvorkonzentrat erzeugt werden, aus dem durch hydrometallurgische Verfahren letztlich Lithium in Form von Lithiumcarbonat gewonnen werden sollte. Die an Lithium abgereicherte Schlackenfraktion sollte als Bauzuschlagsstoff Verwendung finden.

Falls die gezielte Anreicherung des Lithiums in für eine mechanische Aufbereitung geeigneten Phasen nicht gelänge, sollte alternativ eine möglichst selektive Laugung des Lithiums aus der Gesamtschlacke untersucht werden.

3.1. Übersicht und Herkunft der untersuchten Schlacken

Im Rahmen des LiBRI-Projektes wurden verschiedene Schlacken aus dem Umicore Batterie Recycling Prozess chemisch und mineralogisch untersucht. Die untersuchten Schlacken stammen überwiegend aus einer Umicore Technikumsanlage in Olen und stellen sowohl die derzeitige Schlackenzusammensetzung dar als auch Zusammensetzungen, die in Zukunft erwartet werden oder sinnvoll sein könnten, um eine mechanische Schlackenaufbereitung (einschließlich Flotation) zu optimieren bzw. ermöglichen. Hauptbestandteile aller Schlacken sind Al_2O_3 , CaO , Li_2O , MgO , SiO_2 und ggf. MnO , wenn sich Mn-haltige Batterien im Ofeninput befinden.

An dieser Stelle wird eine kurze Übersicht (Tabelle 1) über Herkunft und Ofeninput aller im Projekt untersuchten Schlacken gegeben. Alle Schlacken, mit Ausnahme der Schlacken mit 3 % bzw. 6 % MnO_2 -Gehalt, standen sowohl langsam abgekühlt und dabei stärker auskristallisiert, als auch abgeschreckt, d.h. glasartig oder mikrokristallin, zur Verfügung.

Tabelle 1: Übersicht über die im Projektzeitraum untersuchten Schlacken

Bezeichnung	Input	Herkunft
Derzeitige Schlacke	Li-Ionen-Batterien der 1. Generation (LiCoO_2/C) und NiMH-Batterien	Umicore Pilotanlage Hofors (Schweden) und Umicore Technikumsanlage Olen (Belgien)
Schlacke mit erhöhtem Al- und verringertem Si-Gehalt	Li-Ionen-Batterien der 1. Generation (LiCoO_2/C) und NiMH-Batterien	Umicore Technikumsanlage Olen
Schlacke mit 9,5 % MnO_2 -Gehalt	Li-Ionen-Batterien der 1. (LiCoO_2/C) und 2. Generation (LiMeO_2/C (Me=Ni, Mn, Co), $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$) sowie NiMH-Batterien	Umicore Technikumsanlage Olen
Schlacken mit 3 % und 6 % MnO_2 -Gehalt	Schlacke mit erhöhtem Al- und verringertem Si-Gehalt aufdotiert mit MnO_2	IFAD, TU Clausthal

Als erstes wurden Schlacken, wie sie derzeit im Umicore Batterie Recycling Prozess anfallen, untersucht. Die mineralogischen Untersuchungen an diesen Schlacken sind an Proben durchgeführt worden, die aus der Pilotanlage, die zwischenzeitlich von Umicore im schwedischen Hofors betrieben wurde, stammen. Die Untersuchungen zum Laugeverhalten dieses Schlackentyps wurden mit einer chemisch nahezu identischen Schlacke durchgeführt, die aus der Umicore Technikumsanlage in Olen stammt, da von der Schlacke aus Hofors nur eine kleine Probenmenge zur Verfügung stand. Der Ofeninput bestand neben Schlackenbildnern, die zu jeder Ofencharge gegeben werden, bei beiden Schlacken aus Li-Ionen-Batterien der ersten Generation (Gerätebatterien) sowie NiMH-Batterien (Gerätebatterien und Hybrid-Fahrzeuggbatterien).

Die Schlacke mit erhöhtem Aluminium- und verringertem Siliziumanteil stammt ebenfalls aus der Technikumsanlage in Olen. Sie wurde von Umicore aufgrund der Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen der derzeitigen Schlacke (siehe nächstes Kapitel) in einem Technikumsversuch erzeugt. Input waren auch hier Li-Ionen-Batterien der 1. Generation sowie NiMH-Batterien.

Da in Li-Ionen-Batterien der zweiten Generation vermehrt Mangan in Form von $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC-Typ) und LiMn_2O_4 (Spinell-Typ) eingesetzt wird und dieses im pyrometallurgischen Prozess teilweise verschlackt wird, wurden desweiteren Schlacken mit unterschiedlichem Mangangehalten erzeugt. Die Schlacke mit 9,5 % MnO_2 -Gehalt stammt ebenfalls aus der Technikumsanlage in Olen und ist in einer Schmelzkampagne erzeugt worden, in der neben Li-Ionen-Batterien der 1. Generation und NiMH-Batterien auch Li-Ionen-Batterien der 2. Generation eingeschmolzen wurden. Der MnO_2 -Gehalt von 9,5 % stellt momentan das Maximum dar, das aus prozesstechnischen Gründen in der Schlacke auftreten kann.

Die Schlacken mit 3 % bzw. 6 % MnO_2 -Gehalt wurden am IFAD durch Aufdotieren der Schlacke mit erhöhtem Aluminium- und verringertem Si-Gehalt erzeugt, um auch den Einfluss geringerer Mn-Gehalte auf die Mineralogie der Schlacken zu simulieren. Dazu wurde die feingemahlene Schlacke mit reinem Mangan(IV)oxid gemischt und in Pt-Rh-Tiegeln bei 1.450 °C aufgeschmolzen und anschließend über zwölf Stunden abgekühlt.

Der Einfluss von Phosphat aus Lithium-Eisen-Phosphat-Batterien auf die Schlacke wurde nicht untersucht, da das Phosphat unter den momentanen Prozessbedingungen fast vollständig reduziert wird und als Phosphor in die Legierung gelangt.

3.2. Mineralogische Untersuchungen und mechanische Aufbereitung

Die Bestimmung der in den an Luft abgekühlten Schlacken auftretenden mineralischen Phasen wurde mit einer Elektronenstrahlmikrosonde vom Typ Cameca SX 100 durchgeführt. Darüber hinaus wurde die kristalline Struktur aller Proben zusätzlich mit Pulverröntgendiffraktometrie (Philips X'Pert 3020) untersucht sowie die vollständige chemische Zusammensetzung mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Varian Vista MPX) und Ionenchromatographie (Metrohm 761 Compact) nach geeigneten Aufschlüssen bestimmt.

Bei den Untersuchungen hat sich gezeigt, dass sich Lithium in allen Schlacken in bestimmten mineralischen Phasen anreichert. Als wichtigste Li-haltige Phase konnte in allen Schlacken Lithiumaluminat (LiAlO_2) identifiziert werden. In der derzeitigen Schlacke tritt neben Lithiumaluminat ein Lithiumsilikat der Form $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ auf. Die beiden Li-haltigen Phasen sind eingebettet in eine silikatische Matrix aus Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$) und Merwinitt ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$) mit einem untergeordneten Gehalt an Spinellen (MgAl_2O_4).

Erhöht man in diesem Mn-freien Schlackensystem gezielt den Anteil an Aluminium und verringert man im Gegenzug den Anteil an Silizium, so gelingt es, das Lithium in nur einer Phase, Lithiumaluminat, eingebettet in eine überwiegend silikatische Matrix aus Gehlenit und Merwinitt mit einigen wenigen Spinellen, nahezu vollständig zu konzentrieren.

Sobald Mangan in die Schlacke gelangt, verändert sich die Kristallstruktur deutlich. Neben Lithiumaluminat treten in Abhängigkeit vom Mn-Gehalt weitere Li-haltige Oxide der Struktur $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$ oder in Form von Spinellen auf. Diese Li-haltigen Oxide liegen neben vielen nicht Li-haltigen Spinellen eingebettet in eine silikatische Matrix aus Gehlenit und teilweise Olivin ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) vor.

Um mögliche Aufbereitungsverfahren für die verschiedenen Schlacken zu entwickeln, wurde als erstes eine Recherche der physikalischen Eigenschaften der einzelnen Phasen durchgeführt. Diese ergab, dass aufgrund der ähnlichen Dichten, magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Phasen und des Korngrößenbereiches für eine mechanische Aufbereitung nur eine Flotation in Frage kommt.

Da eine Trennung von silikatischen bzw. oxidischen Phasen untereinander mittels Flotation sehr schwierig ist, ist eine Flotation zur Abtrennung von Lithium-haltigen Phasen nur für Al-reiche und Si-arme Schlacken eine sinnvolle Option, da hier als alleinige Li-haltige Phase Lithiumaluminat in einer ganz überwiegend silikatischen Matrix auftritt. Eine solche Flotation ist im Rahmen des Projektes am IFAD mit kommerziell erhältlichen Oxidsammlern der Firma Clariant entwickelt worden.

Sobald sich der Siliziumanteil der Schlacke erhöht oder Mangan in das Schlackensystem kommt, verteilt sich das Lithium auf mehrere Phasen, die neben nicht Li-haltigen Phasen der gleichen Mineralklasse (Oxiden bzw. Silikaten) vorliegen, so dass eine Flotation hier nur sehr schwierig durchzuführen ist. Daher wurde für diese Schlacken ein rein hydrometallurgisches Verfahren zur Gewinnung von Lithiumcarbonat entwickelt (siehe 3.3.).

3.3. Hydrometallurgische Gewinnung des Lithiums ohne vorgeschaltete Aufkonzentration mittels mechanischer Aufbereitung

Für Mn-haltige Schlacken und Schlacken mit geringem Al- und erhöhtem Si-Anteil ist eine Flotation der Li-haltigen Phasen aufgrund der mineralogischen Zusammensetzung wie oben beschrieben schwierig.

Daher wurde bei diesen Schlacken untersucht, ob eine chemische Aufbereitung ähnlich der Aufbereitung von Konzentraten aus Spodumenerzen möglich ist. Selbst ohne vorgeschaltete mechanische Vorkonzentration weisen die Schlacken des Umicore Battery Recycling Process höhere Li-Gehalte auf als die durch mechanische Aufbereitung gewonnenen Li-Konzentrate aus Spodumen-Erzen. Zudem liegt das Lithium in den Schlacken in hydrometallurgisch leichter zugänglicher Form vor als im α -Spodumen des Primärrohstoffs.

Bei der Herstellung von Lithiumcarbonat aus Spodumen-Erz wird zunächst α -Spodumen grob zerkleinert und bei 1.000-1.100 °C in Drehrohröfen vorbehandelt. Dabei wandelt sich α -Spodumen unter 30%iger Volumenzunahme in β -Spodumen um, der aufgrund seiner geringeren Härte deutlich besser mahlbar ist. Dieser wird nach der Mahlung mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt und bei etwa 250 °C calciniert. Anschließend wird mit Wasser gelaugt, die Rückstände werden abfiltriert. Danach werden die Verunreinigungen mit Natronlauge und Natriumcarbonat ausgefällt und ebenfalls filtriert. Abschließend wird das Lithium als Lithiumcarbonat durch nochmalige Zugabe von Natriumcarbonat bei 100 °C gefällt. Die Fällung wird bei erhöhter Temperatur durchgeführt, da die Löslichkeit von Lithiumcarbonat mit steigender Temperatur deutlich sinkt. [7]

Aufgrund der im Vergleich zu Erzbildungsprozessen sehr kurzen Kristallisationszeiten im Schlackenbildungsprozess und der Bildung anderer mineralischer Phasen zeigte sich, dass die Laugung des Lithiums aus den Schlacken unter deutlich moderateren Bedingungen als bei der Gewinnung aus Spodumen gelingt.

In Vorversuchen zeigte sich, dass sich Lithium aus allen langsam abgekühlten Schlacken bei moderatem Schwefelsäureeinsatz zu 60-80 % in Lösung bringen lässt. Weiterhin zeigte sich, dass bei Einsatz abgeschreckter Schlacke die Lithiumausbeute bei gleichem Säureeinsatz auf 80-95 % steigt. Der Manganinhalt aus den Mn-reichen Schlacken lässt sich unter den genannten Bedingungen zu rund 50 % aus den an Luft abgekühlten Schlacken, zu rund 70 % aus den abgeschreckten Schlacken in Lösung bringen. Für eine Optimierung des Laugeprozesses ist folglich der Kristallinitätsgrad der Schlacken durch Abschrecken so gering wie möglich zu halten. Die Bilder 2 und 3 zeigen ein Rückstreuelektronenbild bzw. eine Auflichtmikroskopaufnahme einer abgekühlten und einer abgeschreckten Schlacke, in denen der Unterschied in den Kristallstrukturen gut zu erkennen ist.

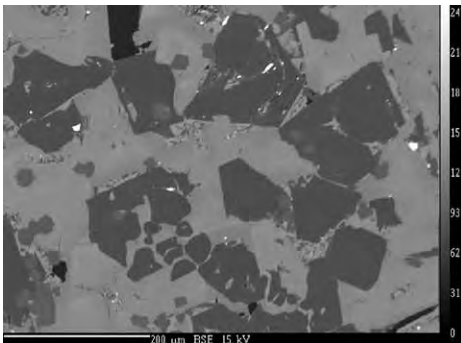


Bild 2: Rückstreuelektronenbild (Z-Kontrast) einer an Luft abgekühlten Schlacke mit erhöhtem Aluminium- und verringertem Siliziumgehalt

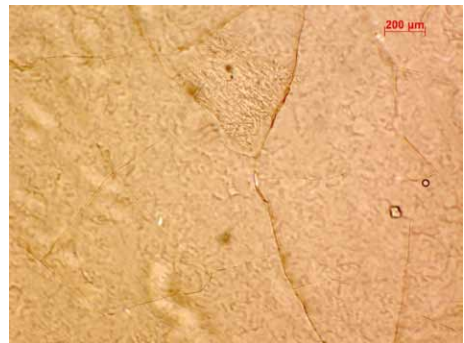


Bild 3: Auflichtmikroskopaufnahme (200-fache Vergrößerung, Öl, unpolarisiertes Licht) einer abgeschreckten Schlacke mit erhöhtem Aluminium- und verringertem Siliziumgehalt

Ein weiteres sehr wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass bei Einsatz bestimmter Schwefelsäurekonzentrationen die Silikate nur kurzzeitig in Lösung gehen und während des ein- bis zweistündigen Laugprozesses wieder vollständig amorph gemeinsam mit dem als Sulfat gebundenen Calcium ausfallen, so dass die entstehende Li-haltige Lösung im Wesentlichen nur von Aluminium, Magnesium, Sulfat und ggfs. Mangan befreit werden muss, bevor man das Lithium durch Zugabe von Natriumcarbonat als Lithiumcarbonat ausfällen kann.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde ein Prozess (Bild 4) entwickelt, der im ersten Schritt aus einer Zerkleinerung der abgeschreckten Schlacke mittels Stabmühle besteht. Die aufgemahlene Schlacke wird anschließend über einen Magnetscheider gegeben, um in der Schlacke zuvor eingeschlossene Legierungsstücke zu entfernen. Danach wird die Schlacke mit Schwefelsäure gelaut und vom verbleibenden Feststoff, im Wesentlichen Gips und amorphe Silikate, getrennt. Die Lösung wird anschließend bis zur Unterschreitung der Löslichkeitsgrenze von Lithiumcarbonat verdünnt, um ein ungewolltes Ausfällen von Lithiumcarbonat bei den nachfolgenden Reinigungsschritten zu vermeiden.

Bei der Optimierung der Laugung für alle untersuchten Schlacken zeigte sich, dass alle Schlacken ein ähnliches Reaktionsverhalten aufweisen. Das Li-Ausbringen erreicht bei der Laugung abgeschreckter Schlacken die höchsten Werte (80-95 %) bei der Verwendung von 1-1,5 molarer Schwefelsäure und Temperaturen von 60 °C. Die notwendige Laugedauer liegt je nach Schlacke bei 60-90 Minuten. Es hat sich gezeigt, dass eine Zerkleinerung der Schlacke auf etwa 150 µm für die Laugung ausreichend ist. Daraus ergibt sich ein elektrischer Energiebedarf für die Zerkleinerung von etwa 12 kWh/t bei einer Nassmahlung in einer Kugelmühle.

Zur Reinigung der Lösung von Aluminium, Magnesium, Sulfat, Mangan und Verunreinigungen wird der pH in einem ersten Schritt mit Calciumoxid auf etwa 7 angehoben, um primär amphotere Verunreinigungen möglichst vollständig zu entfernen. Dabei fallen Aluminium, Eisen und Silizium nahezu vollständig sowie weitere Schwermetalle größtenteils aus. Ein Teil des Sulfats wird als Gips ausgefällt. Anschließend wird der pH mit Calciumoxid weiter bis auf einen pH von 12 angehoben, um auch Magnesium sowie die anderen noch Lösung befindlichen Metalle und Sulfat möglichst vollständig zu entfernen. Nach einer weiteren Fest/Flüssig-Trennung wird in einem letzten Reinigungsschritt überschüssiges Calcium durch Zugabe von Natriumcarbonat als Kalk ausgefällt. Nach einer weiteren Fest/Flüssig-Trennung wird die Lösung durch Verdampfen stark eingeeengt und das Lithium durch Zugabe von Natriumcarbonat bei 100 °C als Lithiumcarbonat ausgefällt. Hierbei erhält man nach Spülung mit Ethanol (Lithiumcarbonat ist im Gegensatz zu Wasser in Ethanol unlöslich) ein Rohcarbonat (etwa 98 % Reinheit), das für den erneuten Einsatz in Batterien noch einer Raffination bedarf. Die Qualität des Rohcarbonats erlaubt eine Raffination nach bekannten Standardverfahren.

Bei den sich an die Laugung anschließenden Reinigungsschritten hat sich gezeigt, dass leider ein Teil des Lithiums in Metallmischoxiden (Al, Mg, Mn, Fe) bei der Fällung der Verunreinigungen mit Calciumoxid eingebunden wird. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass Lithium in einigen Eigenschaften, z.B. der Löslichkeit verschiedener Salze, dem Magnesium deutlich ähnlicher ist, als den anderen Alkalimetallen (sogenannte Schrägbeziehungen im Periodensystem der Elemente). Da dieses Lithium chemisch fest eingebunden ist, lässt es sich durch Waschen nicht mehr aus dem Rückstand entfernen. Aufgrund dieser Verluste sowie des nicht 100%-igen Ausbringens bei der Laugung, wurde bisher ein Gesamtausbringen aus der Schlacke von 65 % erreicht. Um das Ausbringen signifikant zu erhöhen, müsste das Lithium mittels Solventextraktion aus der Laugelösung abgetrennt werden. Dies dürfte aber bei den momentanen Preisen für Lithium nicht wirtschaftlich darstellbar sein.

UMWELTGERECHTES BATTERIE-RECYCLING.

WIR SCHLIESSEN DEN KREISLAUF.

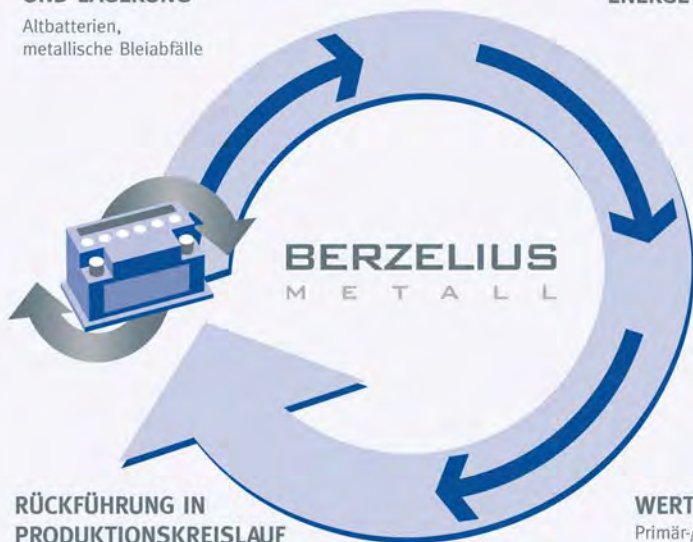


SAMMLUNG, TRANSPORT UND LAGERUNG

Altbatterien,
metallische Bleiabfälle



RECYCLING-PROZESS UND ENERGETISCHE VERWERTUNG



RÜCKFÜHRUNG IN PRODUKTIONS-KREISLAUF

Bleibatterieindustrie, Chemische Industrie,
Elektroindustrie, Automotive Industrie

WERTSTOFF-PRODUKTION

Primär-/Sekundärblei, Blei-Legierungen,
PP-Compounds, Schwefelsäure,
Natriumsulfat

BERZELIUS METALL GmbH

Emser Straße 11
56338 Braubach
Fon +49 2627 983-0
Fax +49 2627 983-251
E-Mail info@berzelius.de
www.berzelius.de

BERZELIUS M E T A L L

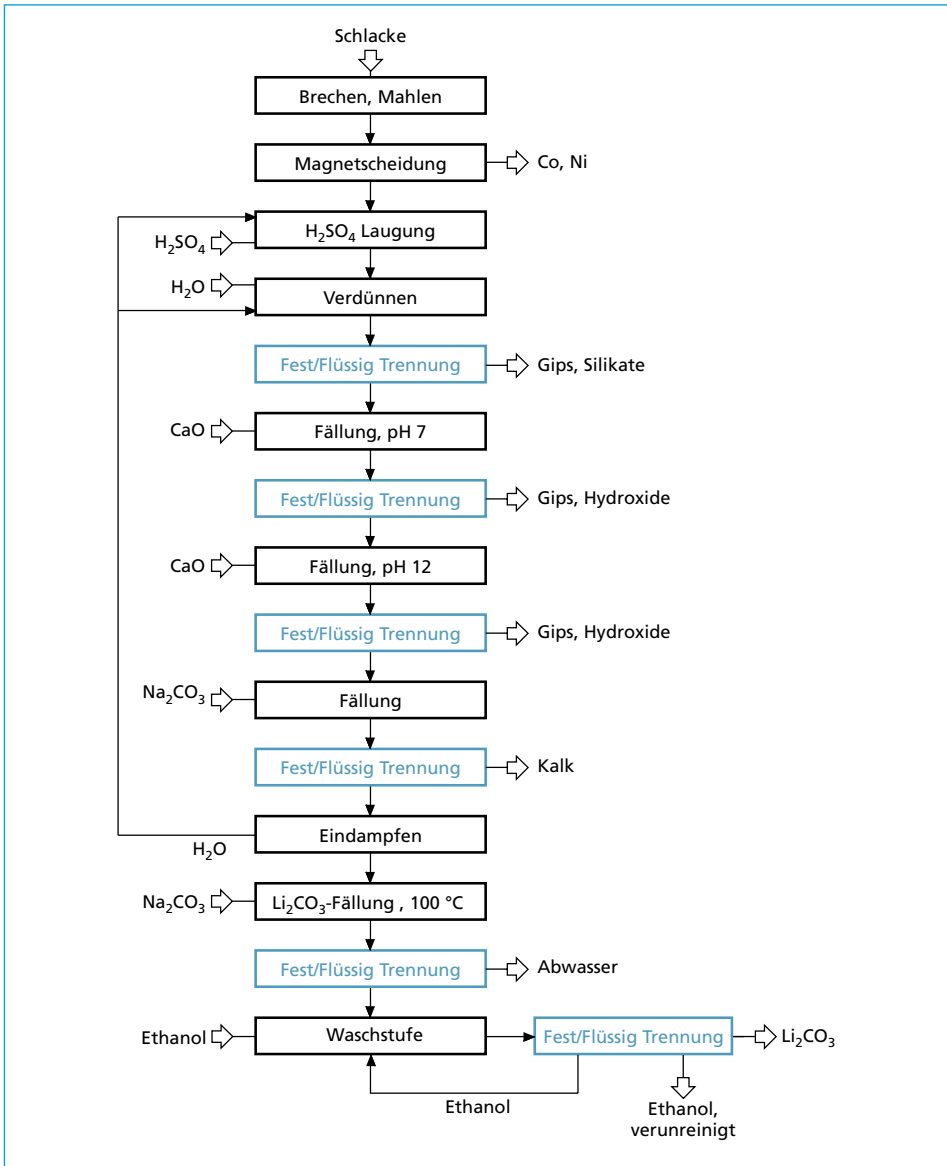


Bild 4: Verfahrensfließbild zur Gewinnung von Lithiumcarbonat aus den Schlacken des Umicore Battery Recycling Process

Im Vergleich zur Spodumenroute liegt das Gesamtausbringen für Lithium in der gleichen Größenordnung. Hier werden in der Literatur [7] für die Flotation Ausbringen von 60-80 % angegeben sowie 90 % für die hydrometallurgische Weiterverarbeitung zu Lithiumcarbonat, so dass das Gesamtausbringen der Spodumenverarbeitung zwischen 54 % und 72 % liegen dürfte. Im Vergleich zur Spodumenverarbeitung ist die Gewinnung von Lithiumcarbonat aus den Schlacken aufgrund der nicht notwendigen Umwandlung von α - in β -Spodumen bei 1.100 °C, deutlich niedrigeren Energieeinsätzen bei der Mahlung sowie der höheren Li-Gehalte der Schlacken gegenüber Spodumenkonzentraten ökonomisch und ökologisch

aber deutlich günstiger zu gestalten. Gegenüber der Gewinnung von Lithium aus den Evaporaten der südamerikanischen Salzseen dürfte, wie bereits zu Projektbeginn erwartet, ein erhöhter Kostenaufwand für den unmittelbaren Lithium-Gewinnungsprozess zu erwarten sein, der jedoch abhängig davon ist, welche Systemgrenzen im Gesamtgewinnungsprozess gezogen werden.

Der Laugerückstand enthält neben sehr geringen Restgehalten an Lithium ebenfalls nur noch sehr geringe Gehalte an Schwermetallen und lässt sich problemlos als Ausgangsmaterial in der Klinkerproduktion der Zementindustrie verwerten.

Untersuchungen zur Rückgewinnung von metallurgisch verwertbaren Mangankonzentraten ergaben, dass eine Abtrennung eines Mangankonzentrates in dem aufgezeigten Verfahrensablauf möglich ist, wenn nach der ersten Fest-Flüssig-Trennung im Laugeprozess vor der pH-Wert-Anhebung mit CaO (siehe Bild 4) eine spezifische Solventextraktion durchgeführt wird. Als Extraktionsmittel käme hier beispielsweise D2EHPA (Di-2-(ethylhexyl)-phosphorsäure) in Betracht. Auf Grund der Preis- und Verfügbarkeitssituation für Mangan einerseits und der mit Solventextraktion verbundenen Kosten andererseits ist allerdings zu erkennen, dass eine wirtschaftliche Gewinnung eines Mangankonzentrates zurzeit nicht realisierbar sein dürfte.

4. Ausblick

Auch wenn der geplante Ansatz einer mechanischen Voranreicherung Li-haltiger Phasen mittels Verfahren der mechanischen Aufbereitung (einschließlich Flotation) aufgrund des erwarteten Auftretens von Mn in den zukünftigen Schlacken des Umicore Batterie Recyclingprozesses nach jetzigem Stand nicht umgesetzt werden kann, haben die mineralogischen Untersuchungen im Rahmen des LiBRI-Projektes dennoch gezeigt, dass durch relativ kleine Änderungen eines Schlackensystems neben der gezielten Anreicherung von Metallen in einer Legierungsphase auch die gezielte Anreicherung von Wertmetallen in bestimmten mineralischen Phasen von Schlacken in pyrometallurgischen Prozessen möglich ist. Dadurch könnten sich in Zukunft über das Projekt hinaus interessante Möglichkeiten ergeben, auch andere Metalle durch gezielte Beeinflussung der Schlackenphase mit anschließender mechanischer Aufbereitung aus anderen pyrometallurgischen Prozessen effizient zurück zu gewinnen.

Der vom IFAD entwickelte hydrometallurgische Prozess hat gezeigt, dass eine Rückgewinnung des Lithiums aus den Schlacken des Umicore Battery Recycling Process ökologisch und ökonomisch effizienter möglich ist, als aus Spodumenerzen. Darüber hinaus enthält der Prozess an einigen Punkten noch Optimierungspotential in Bezug auf die Lithiumausbeute und den Energiebedarf. Eine entsprechende Optimierung sollte im Rahmen eines Scale ups erfolgen, sobald der Batterierücklauf so groß ist, dass eine Lithiumrückgewinnung aus den Schlacken des Umicore Battery Recycling Process wirtschaftlich sinnvoll ist.

5. Quellen

- [1] Angerer, G.; Marscheider-Weidemann, F.; Wendl, M.; Wietschel, M.: Lithium für Zukunftstechnologien – Nachfrage und Angebot unter besonderer Berücksichtigung der Elektromobilität. 2009, S. 50-52
- [2] Buchert, M.; Elwert, T.; Goldmann, D.; Holzäpfel, M.; Treffer, F.: Verbundprojekt: Entwicklung eines realisierbaren Recyclingkonzeptes für die Hochleistungsbatterien zukünftiger Elektrofahrzeuge. Abschlussbericht, 2011, S. 57-73

- [3] Elwert, T.; Goldmann, D.; Schirmer, T.: Rückgewinnung von Lithium aus Li-Ionen-Traktionsbatterien – Entwicklungen im Rahmen des LiBRi-Projektes. In: Thome-Kozmiensky, K. J.; Goldmann, D. (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe, Band 4. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2011, S. 195-203
- [4] Georgi-Maschler, T.: Entwicklung eines Recyclingverfahrens für portable Li-Ionen-Gerätebatterien, 2011, Dissertation
- [5] Kwade, A.: http://www.lithorec.de/fileadmin/lithorec/Veröffentlichungen/Vortrag_Hybrid_Kwade_100222.pdf (28.12.2011)
- [6] Umicore, <http://www.batteryrecycling.umicore.com/UBR/media/UmicoreTechnology.pdf> (28.12.2011)
- [7] Wietelmann, U.; Bauer, R.: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry – Lithium and Lithium Compounds. Wiley-VCH Verlag, 2005

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Recycling und Rohstoffe – Band 5

Karl J. Thomé-Kozmiensky, Daniel Goldmann.

– Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2012

ISBN 978-3-935317-81-8

ISBN 978-3-935317-81-8 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Copyright: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky

Alle Rechte vorbehalten

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2012

Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky,

Dr.-Ing. Stephanie Thiel, M.Sc. Elisabeth Thomé-Kozmiensky

Erfassung und Layout: Janin Burbott, Petra Dittmann, Sandra Peters,

Martina Ringgenberg, Ginette Teske

Druck: Mediengruppe Universal Grafische Betriebe München GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.